



TITLE:

# <総説>樹脂含浸・圧密処理による 高強度木質材料の製造

AUTHOR(S):

矢野, 浩之

---

CITATION:

矢野, 浩之. <総説>樹脂含浸・圧密処理による高強度木質材料の製造. 木材研究・資料 2001, 37: 21-31

ISSUE DATE:

2001-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/51387>

RIGHT:

## 樹脂含浸・圧密処理による高強度木質材料の製造\*

矢 野 浩 之\*\*

### Production of High Strength Wood Based Materials using Resin Impregnation and Compression

Hiroyuki YANO

(平成13年 9 月受理)

#### 1. は じ め に

植物繊維中のセルロースミクロフィブリルは伸びきり鎖である。伸びきり鎖は、高分子系材料において高強度の発現を目指して追求されている構造で、超高分子量ポリエチレン (UHMPE) では、伸びきり鎖の形成によって、200 GPa という高弾性率とともに 6.2 GPa という高強度が得られている<sup>1)</sup>。

セルロースミクロフィブリルは、弾性率については、X線を用いた測定から、約 140 GPa という高い値が報告されているが<sup>2)</sup>、強度は、測定に十分な形状を有する伸びきり鎖の集合体を得られていないことから、未だに明らかでない。しかし、パルプ繊維（ブラックスプルス、収率45%）の実質部について、最大 1.8 GPa という引張強度が得られており<sup>3)</sup>、二次壁中層の比率や細胞壁壁孔の存在、あるいはパルプ製造過程での化学的・機械的損傷を考えると、ミクロフィブリルの強度は、少なくとも 2 GPa (2,000 MPa) はあると推測される。この値は、先端的複合材料において強化繊維として用いられる炭素繊維やガラス繊維の値に匹敵する<sup>4)</sup>。

この様に、植物繊維の基本骨格であるミクロフィブリルは、極めて高強度・高弾性の物質である。このことは、木材あるいは植物繊維から、先端材料に匹敵する高強度材料が製造できることを示唆している。しかしながら、既存の木質材料は、例えば 1 軸配向型材料としての集成材、LVL では、曲げ強度は 100 MPa、等方性材料としての MDF、パーティクルボードでは、曲げ強度は 20~40 MPa であり、特に、MDF やパーティクルボードは、比強度で比較しても、上述のパルプ繊維実質部の強度を基に計算した等方性材料における推定到達強度値の10分の1にも満たない。この差は、どこから来るのだろうか。

本稿では、この点について、最近、著者らが進めている木質系高強度材料製造に関する研究成果から考察する。従来の木質材料学は、欠点や割れを含む素材の強度特性を出発点として、エレメントのダウンサイジング化やその配向特性から木質材料の多様性を整理するものであるが、本稿では、ミクロフィブリルの強度特性を出発点とし、そこから推測される 1 軸配向材料やランダム配向材料のポテンシャル強度と実験的に得られた最高到達強度との比較から、木質材料のさらなる可能性を考えてみたい。

\* 第56回木研公開講演会（平成13年 5 月18日）において講演

\*\* 木質材料機能部門複合材料分野 (Laboratory of Wood Composite)

Keywords: Hhigh strength wood, Microfibril, Removal of matrix substances, Densification, PF resin impregnation

## 2. 1 軸配向型材料

最初に、木材を基材とした1軸配向型の高強度材料について紹介する。図1に示す木材の構造から、繊維方向1軸のみの高強度化では、マイクロフィブリルを出来るだけ繊維方向に配向させるとともに、その単位体積あたりの量を増大させることが有用であると考えられる。その際、フレームワークであるマイクロフィブリルには出来るだけ損傷を与えないことが望ましい。この観点から、マイクロフィブリルが繊維方向に配向した材料を原料として選び、穏和な脱成分処理によりヘミセルロース、リグニンを除去した後に、低分子量フェノール樹脂を含浸し、圧密した。以下に、これらの各段階の高強度化への寄与について述べる。

### 2.1 樹脂含浸および圧密処理による強度特性変化<sup>5)</sup>

横圧縮による圧密処理は、強度特性、耐摩耗性等の向上に関係して、1930年代から研究されている<sup>6)</sup>。代表的な材料は Compreg である。これは、水溶性あるいはアルコール溶性の低分子量フェノール樹脂をベニヤに含浸後、積層して 7~10 MPa で圧密したもので、低分子量のフェノール樹脂は、木材細胞壁中に主として保持され、熱硬化前は、可塑剤として作用し、続く、圧密後の硬化で細胞の変形を固定する。一方、含浸樹脂を用いずに、木材中の水分を可塑剤として利用した熱圧密材料として、Staypak がある。樹脂含浸を行わないため、単位体積あたりのマイクロフィブリル量の増大という観点からは、樹脂含浸圧密材より優れている。しかし、実際に、いくつかの樹種で密度  $1.4 \text{ g/cm}^3$  近くまで圧密して、Compreg と Staypak を比較したところ、樹脂含浸による単位体積あたりのマイクロフィブリル量の低減にも関わらず、曲げ強度においては、Compreg の方が高い値を示した<sup>7)</sup>。これは、圧密時に

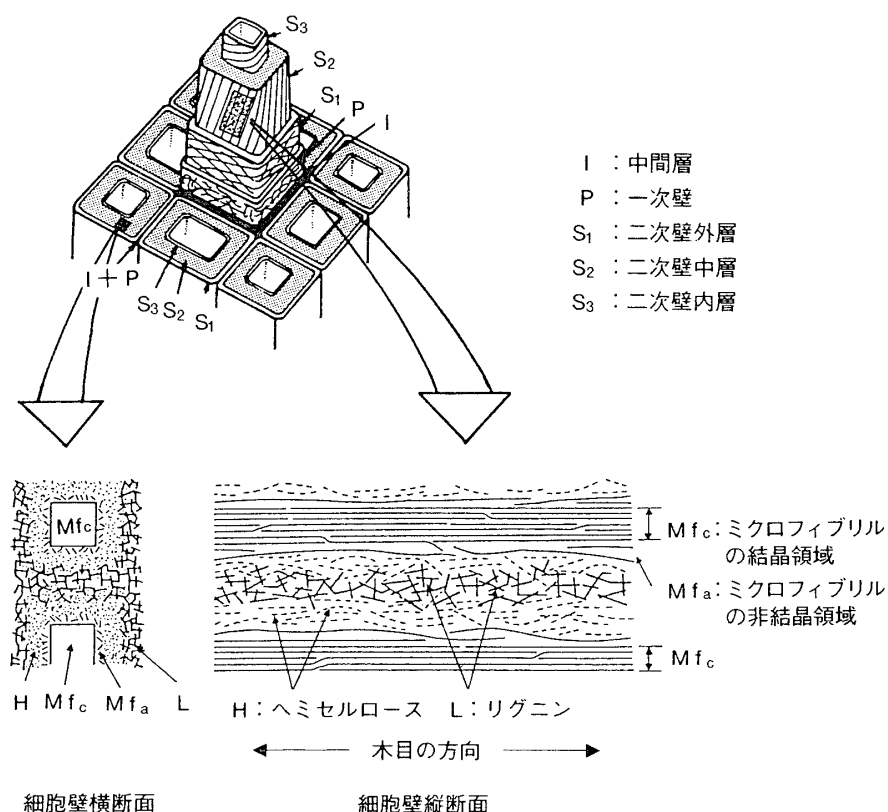


図1 木材細胞壁の微細構造

表1 樹脂含浸・圧密処理材の平衡含水率，比重および繊維方向強度特性<sup>5)</sup>

Sample	Conc. (%)	P (MPa)	WG (%)	$\gamma$		MC (%)		E (GPa)		E/ $\gamma$ (CPa)		$\sigma_b$ (MPa)		$\sigma_b/\gamma$ (MPa)	
				Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD
Untreated	—	—	—	0.642	0.011	10.5	0.1	11.7	0.6	18.3	1.0	128.1	5.7	199.6	8.1
Impreg	10	0	20.2	0.686	0.020	4.8	0.2	13.5	0.4	19.6	0.2	163.6	6.9	238.5	3.5
	15	0	27.4	0.720	0.004	4.1	0.0	13.9	0.3	19.4	0.6	166.4	16.9	231.4	24.8
	20	0	32.6	0.759	0.007	3.7	0.1	14.6	0.7	19.3	0.8	174.8	7.2	230.4	9.9
Comp-S	10	50	20.2	1.371	0.003	1.0	0.1	32.0	0.4	23.3	0.7	418.1	13.3	304.9	9.8
	15	50	27.4	1.373	0.004	0.9	0.1	32.3	0.5	23.5	0.3	421.8	15.2	307.2	10.2
	20	50	32.6	1.368	0.011	0.9	0.1	29.2	0.7	21.3	0.7	381.3	4.5	278.8	4.4
Comp-V	10	100	24.7	1.354	0.014	1.1	0.0	31.9	0.5	23.6	0.3	399.9	10.8	285.5	4.9
	15	100	32.9	1.377	0.016	1.3	0.0	31.3	0.8	22.8	0.4	360.1	31.5	261.3	20.4
	20	100	38.4	1.381	0.005	1.0	0.0	31.5	0.6	22.8	0.4	386.6	11.4	280.0	7.6
Veneer	10	50	24.7	1.362	0.008	1.6	0.1	18.0	0.4	13.2	0.3	212.4	10.8	156.0	8.5
	15	50	32.9	1.354	0.009	1.7	0.2	17.6	0.3	13.0	0.2	219.6	6.6	161.2	5.8
	20	100	38.4	1.329	0.007	1.6	0.1	18.3	0.8	13.8	0.5	242.5	21.7	182.5	16.2
Particle	10	100	28.0	1.316	0.020	1.4	0.1	13.3	1.1	10.1	0.9	153.1	10.2	116.3	9.3
	15	100	35.6	1.265	0.006	1.4	0.1	12.4	0.2	9.8	0.1	153.7	3.2	121.3	298
	20	100	42.4	1.287	0.018	1.1	0.1	12.9	1.1	10.0	0.7	166.4	9.7	129.5	5.9
Powder	5	50	18.4	1.373	0.003	1.3	0.1	9.0	0.3	6.6	0.2	116.7	3.5	85.0	2.7
	10	50	31.8	1.369	0.004	1.8	0.1	8.4	0.3	6.1	0.2	143.7	2.8	104.7	2.3
	15	50	37.4	1.342	0.021	1.4	0.1	11.5	0.4	8.6	0.3	174.8	3.0	130.3	2.8

Conc. (%): PF 樹脂液濃度, P (MPa): 圧縮圧力, WG (%): 重量増加率,  $\gamma$ : 比重, MC (%): 20°C, 相対湿度65%での平衡含水率, E (GPa), E/ $\gamma$  (GPa),  $\sigma_b$  (MPa),  $\sigma_b/\gamma$  (MPa): 20°C, 相対湿度65%でのヤング率, 比ヤング率, 曲げ強度, 比曲げ強度. Ave および SD: 3 ~ 4 試片の平均値および標準偏差. Untreated: 無処理木材, Impreg: 樹脂含浸木材, Comp-S: 樹脂含浸・圧密木材, Comp-V: 樹脂含浸・平行積層圧密木材, Veneer: 樹脂含浸・圧密合板, Particle: 樹脂含浸・圧密パーティクルボード, Powder: 樹脂含浸・圧密木粉成型物。

生じる細胞壁の破壊の程度差に関係していると思われる。多孔質の木材を極限近くまで圧密して高強度化を図るには，細胞壁の破壊を避けるための可塑性が必要である。

これらのことから，我々は，低分子量フェノール樹脂含浸・圧密処理を，高強度木材製造の基本技術とし，最初に，樹脂含浸および圧密処理による強度特性変化について検討した<sup>5)</sup>。結果を表1に示す。樹種はマカンバである。Untreated は無処理単板試料，Impreg は，単板に水溶性低分子量フェノール樹脂（平均分子量約 200, pH 8）を含浸後，圧密しないで樹脂を熱硬化させた試料である。いずれも，20°C，相対湿度65%の雰囲気下で調湿してから，曲げ強度特性を測定している。

両者の比較から，重量増加率20～30%程度の樹脂処理で，ヤング率は15～25%，曲げ強度は，30～35%増大することがわかる。比ヤング率も5%程度増大した。比強度の増大は，それより大きく，15～20%であった。硬化後のフェノール樹脂のヤング率，強度は，マイクロフィブリルのその1/20以下と考えられるので<sup>8)</sup>，このような比強度の増大は，樹脂処理により木材構成成分間の相互作用が増大したことを示している。

表1に樹脂含浸・圧密材の繊維方向の強度特性を示す。Comp-Sは、樹脂含浸後の単板を圧縮圧力50 MPaにより、密度1.37 g/cm<sup>3</sup>にまで圧密した試料で、Impregとの比較から、樹脂処理材における圧密処理の効果が、また、Untreatedとの比較から、樹脂含浸・圧密複合処理の効果がわかる。

今、木材細胞壁の密度を1.45 g/cm<sup>3</sup>、硬化後のフェノール樹脂の密度を1.30 g/cm<sup>3</sup>として空隙率を計算すると、密度1.37 g/cm<sup>3</sup>では、空隙がほぼ消失していることがわかる。ここまで圧密されると、表に見られるように、平衡含水率は、Impregと同じ樹脂保持量であるにも関わらず、約1%、すなわち、Impregの約1/4にまで低下する。このことは、樹脂含浸後、極限近くまで圧密して硬化させると、木材構成成分間の相互作用が、木材中の水酸基に水分子がアクセス出来ないほどまでに増大することを示している。

強度特性については、圧密によって、曲げヤング率は2.2~2.4倍に、曲げ強度は2.5倍に増大した。興味深いことは、比重で除した比ヤング率、比強度もそれぞれ15%および30%増大した点である。Untreatedと比較すると、比ヤング率、比強度の増大は、それぞれ20%および50%に達する。増大の程度は、平衡含水率がImpregのさらに1/4にまで低下しているComp-Sの方が大きく、吸湿性の低下、それに伴う木材構成成分間の相互作用の増大が主たる要因であると考えられる。

## 2.2 音速による原材料の選別<sup>9)</sup>

以上の結果を基に、多くの樹種について、密度1.4 g/cm<sup>3</sup>近くまで圧密して樹脂含浸・圧密木材を製造したところ、樹種によらず、繊維方向のヤング率と曲げ強度との間に高い相関関係が認められた。いずれの試料も空隙はほぼ消失している。また、セルロースとマトリックスとの比率は、樹種によってあまり変わらない。したがって、この様な高い相関関係は、圧密後も木材の強度特性は、細胞壁二次壁中層のミクロフィブリル傾角に強く依存していることを示唆している。すなわち、ミクロフィブリル傾角の小さい材料を原料とするほど、高強度が得られると推測された。そこで、比ヤング率と二次壁中層のミクロフィブリル傾角との間に、高い負の相関関係が存在することから、比ヤング率の平方根、すなわち、木材中を伝播する縦波の速度により、高い比ヤング率を有する試料を選別し、樹脂含浸・圧密材を製造した。

供試試料の無処理全乾時の動的比ヤング率、密度（比重）、静的強度特性等について表2に示す。いずれの試料も、厚さ4.0~5.5 mmの単板に加工してから、10%および20%の低分子量フェノール樹脂を含浸後、乾燥を経て圧密した。圧縮圧力、温度、時間は、それぞれ30および50 MPa、150°C、1時間である。

樹脂含浸・圧密材の繊維方向の曲げヤング率、曲げ強度について図2に示す。予備的検討の結果と同様、曲げヤング率に比例して曲げ強度は増大し、無処理時の比弾性率が大きかったドイツウヒ、ベイ

表2 無処理およびフェノール樹脂処理木材の繊維方向の比動的ヤング率および静的強度特性<sup>9)</sup>

	$E/\gamma$ (GPa)	$\gamma$	$E$ (GPa)	$\sigma_b$ (MPa)	WPG (%)	
					10% resin	20% resin
German spruce	29.3	0.386	10.7	104.6	16.9	29.6
Douglas fir 1	37.8	0.605	20.3	227.6	12.1	19.6
Douglas fir 2	21.5	0.503	8.7	85.1	18.7	31.2
Japanese birch	27.4	0.630	14.2	125.8	22.1	32.8
Jatoba	28.2	0.944	23.7	291.3	11.0	18.0

$E/\gamma$  は音速から求めた比動的ヤング率 ( $\gamma$ : 比重)。  $E$  および  $\sigma_b$  は、静的試験で求めた曲げヤング率および曲げ強度。 WPG: 10%および20%濃度樹脂液処理による重量増加率。

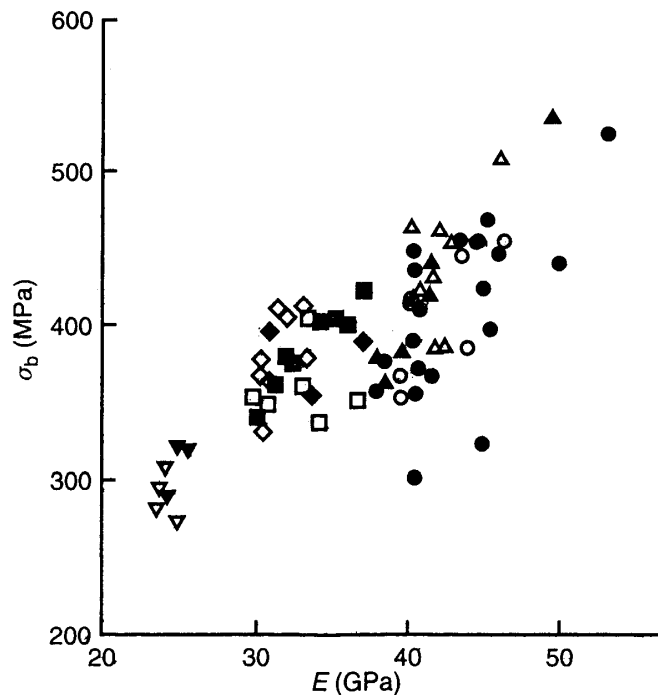


図2 樹脂含浸・圧密木材における繊維方向のヤング率と曲げ強度の関係<sup>9)</sup>。黒印：10%濃度樹脂溶液処理材，白印：20%濃度樹脂溶液処理材。圧縮圧力：30および50 MPa。●，○：ドイトウヒ，▲，△：ダグラスファー1，▼，▽：ダグラスファー2，■，□：ジャトバ，◆，◇：マカンバ。

マツ1では，曲げヤング率50 GPa前後において，それぞれ535.6 MPa，523.1 MPaの曲げ強度が得られた。この値は，構造用軟鋼（密度7.8 g/cm<sup>3</sup>）の強度，400 MPaを大きく上回る。また，ベイマツ1とベイマツ2は，表2に示す様に，同一樹種であっても無処理時の比ヤング率が大きく異なったが，これに比例する差異が，圧密後の曲げ強度においても認められ，音速による材料選別が，高強度木材の製造に有用であることがわかった。

### 2.3 脱成分処理の影響<sup>10-12)</sup>

前項までの結果から，樹脂含浸・圧密処理後も，強度特性は，ミクロフィブリルの弾性率や強度に強く影響されているといえた。このことは，放射組織や壁孔といった破壊の起点となる構造的欠陥が存在していても，ミクロフィブリル相対量のさらなる増大で，木材の強度をより向上できることを示唆している。そこで，脱成分処理による樹脂含浸・圧密材の高強度化について検討した。

実験では，均一に成分除去を行う目的から1 mm厚さのスライス単板を積層圧密した。このため，実験に先立ち，積層の影響について検討した。すなわち，Comp-Sと同じブロックから作製した0.2 mm厚さのスライストベニヤについて，樹脂含浸後，乾燥してから平行積層圧密（36プライ）し，その繊維方向の強度特性を測定した。結果を，Comp-Vとして表1に示す。

表より，いずれの樹脂処理溶液の濃度においても，密度（比重），平衡含水率ともにComp-VとComp-Sと間に差が認められない。曲げヤング率，曲げ強度も同様である。単板は，樹脂含浸のみで，接着剤は塗布されていないので，圧密過程で単板から絞り出された樹脂により，エレメントの界面が補強され，エレメント間での初期破壊が生じなかったことがわかる。

この予備的検討から，単板積層圧密材を用いても脱成分処理の効果を明らかに出来ると考え，スライ

ス単板（フープパイン）に高温・高圧アルカリ処理、亜塩素酸ナトリウム処理あるいは亜塩素酸ナトリウム・アルカリ複合処理といった脱成分処理を行い、これに樹脂を含浸後、平行積層して圧密した。含浸樹脂濃度は10%、単板積層数は9枚、圧縮圧力、温度、時間は、それぞれ50または80 MPa、160°C、1時間である。

a) 高温・高圧アルカリ処理<sup>10)</sup>

単板は水酸化ナトリウム水溶液あるいは水酸化ナトリウム・硫化ナトリウム混合水溶液 (Sulphidity: 25%) 中、120~170°C で4~8時間処理した。活性アルカリ量は、20~40%である。

処理による重量減少率について表3および表4に示す。重量減少率は、最大で約30%であった。脱成分処理材におけるクラソンリグニン量に関する化学分析、膨潤状態での熱軟化挙動から、高温・高圧アルカリ処理による重量減少は、主にヘミセルロースの溶脱によることが知られた。

表3より、水酸化ナトリウム溶液のみで処理した試料は、重量減少率で20%を越えるヘミセルロースの除去に関わらず、強度特性が無処理材とあまり変わらないことがわかる。水酸化ナトリウム処理では、ヘミセルロースと同じ多糖類のセルロースマイクロフィブリルに損傷が生じており、それがへ

表3 水酸化ナトリウム溶液 (NaOH) あるいは水酸化ナトリウム・硫化ナトリウム混合溶液 (NaOH+Na<sub>2</sub>S, 硫化度25%) で前処理した樹脂含浸・圧密木材の物理的性質および繊維方向の強度特性<sup>10)</sup>

Solution	Treatment condition			WL (%)	WPG (%)	$\gamma$		MC (%)		MOE (GPa)		MOR (MPa)	
	Active alkali (%)	Temp. (°C)	Time (hr)			Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD
Control	—	—	—	—	24.7	1.36	0.02	5.6	0.4	26.1	0.8	317.4	8.0
H <sub>2</sub> O	0	120	4	6.2	24.8	1.34	0.01	5.9	0.4	27.9	1.1	334.7	13.8
NaOH	40	120	4	20.5	28.5	1.33	0.01	6.0	0.4	25.9	1.1	303.2	21.9
NaOH+Na <sub>2</sub> S	40	120	4	18.7	31.3	1.37	0.01	4.1	0.2	30.2	0.8	378.7	27.2
H <sub>2</sub> O	0	150	4	14.5	28.5	1.34	0.01	5.8	0.1	27.3	1.1	334.8	13.8
NaOH	40	150	4	23.7	31.6	1.33	0.02	5.9	0.4	26.1	1.5	317.8	16.8
NaOH+Na <sub>2</sub> S	40	150	4	24.8	32.3	1.35	0.01	4.4	0.2	30.1	1.0	368.8	12.9

Active alkali (%): 活性アルカリ量, WL (%): 重量減少率, WPG (%): 重量増加率,  $\gamma$ , MC (%), MOE (GPa), MOR (MPa): 20°C, 相対湿度65%での比重, 平衡含水率, 繊維方向ヤング率および曲げ強度。Ave, SD: 6試片の平均値および標準偏差。

表4 樹脂含浸・圧密材の物理的性質、強度特性におよぼす水酸化ナトリウム・硫化ナトリウム混合溶液前処理での温度の影響<sup>10)</sup>

Condition	Treatment condition			WL (%)	WPG (%)	$\gamma$		MC (%)		MOE (GPa)		MOR (MPa)	
	Active alkali (%)	Temp. (°C)	Time (hr)			Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD
NaOH+Na <sub>2</sub> S	25	120	4	19.2	29.4	1.36	0.01	4.3	0.3	28.1	1.0	367.0	19.4
NaOH+Na <sub>2</sub> S	25	135	4	20.6	30.2	1.37	0.02	3.8	0.3	31.5	1.1	392.9	11.6
NaOH+Na <sub>2</sub> S	25	150	4	23.0	29.7	1.36	0.01	4.0	0.1	30.9	0.6	381.0	12.4
NaOH+Na <sub>2</sub> S	25	170	4	29.8	31.6	1.35	0.01	4.6	0.2	30.1	2.3	389.2	7.2

表3を参照。

表5 亜塩素酸ナトリウム溶液による前処理と亜塩素酸ナトリウム溶液・水酸化ナトリウム溶液複合前処理が樹脂含浸・圧密木材の物理的性質および繊維方向の強度特性における効果<sup>11)</sup>

Treatment	NaCl <sub>2</sub> treatmentd			WL (%)	WPG (%)	$\gamma$		MOE (GPa)		MOR (MPa)	
	Conc. (%)	Temp. (°C)	Time (hr)			Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD
Control	—	—	—	—	24.7	1.36	0.02	26.1	0.8	317.4	8.0
NaClO <sub>2</sub>	1.0	45	12×3	14.0	22.5	1.40	0.01	31.5	1.3	381.9	12.6
NaClO <sub>2</sub>	2.0	45	12×3	24.3	21.4	1.40	0.02	36.2	1.2	441.3	16.1
NaClO <sub>2</sub> →NaOH	1.0	45	12×3	29.8	25.0	1.40	0.00	38.7	0.3	453.7	10.3

NaClO<sub>2</sub>→NaOH: 1%濃度亜塩素酸ナトリウム処理後に、0.1%濃度水酸化ナトリウム溶液に浸漬。  
WL (%): 重量減少率, WPG (%): 重量増加率,  $\gamma$ : 比重, MOE: 曲げヤング率, MOR: 曲げ強度。

ミセルロースの溶脱によるマイクロフィブリル相対量増大の効果を相殺していると考えられる。これに対して、クラフトパルプ製造で使用される水酸化ナトリウム・硫化ナトリウム混合溶液での処理では、重量減少に対応した繊維方向の曲げヤング率、曲げ強度の向上が見られた。また、その効果は、アルカリ処理温度により異なり、表4に示すように、20%程度の重量減少が得られた120°Cあるいは135°C処理では、前処理を行っていない試料に対して、20%程高いヤング率ならびに曲げ強度を示した。しかし、より高温での処理では、重量減少率が增大しているにも関わらず、それに対応する曲げヤング率、曲げ強度の向上は認められなかった。これらのことから、水酸化ナトリウム・硫化ナトリウム混合溶液処理では、水酸化ナトリウムのみの処理に比べ、セルロースマイクロフィブリルの損傷が少なく、マイクロフィブリル量の相対量の増大に伴って強度が増大するが、処理温度が高温になると、マイクロフィブリルの切断が圧密後の強度に有意に作用する様になると考えられる。

#### b) 亜塩素酸ナトリウム処理<sup>11)</sup>

前項の結果は、マトリックス成分の除去による高強度化では、セルロースマイクロフィブリルと同じ多糖類であるヘミセルロースを除去する処理よりも、リグニンを選択的に除去する前処理が有効であることを示唆している。そこで、脱リグニン処理である亜塩素酸ナトリウム処理の効果について検討した(表5)。

1%あるいは2%濃度の亜塩素酸ナトリウム水溶液中、45°C、12時間の処理を水洗をはさんで3回繰り返し、14%および24%の重量減少率を得た。膨潤状態での熱軟化挙動からは、重量減少率24%では、リグニンのミクロブラウン運動による緩和過程が消失しており、主としてリグニンが除去されたことが知られた。

表に示すように、重量減少率の増加とともに樹脂含浸・圧密処理材の繊維方向強度特性は向上し、2%亜塩素酸ナトリウム水溶液処理を行った試料では、前処理のない試料より40%程高いヤング率および曲げ強度が得られた。

#### c) 亜塩素酸ナトリウム処理とアルカリ処理との複合<sup>11)</sup>

上記の結果から、セルロースの損傷を抑制しながらマトリックス成分を除去することが、樹脂含浸圧密材の強度特性向上に有効なことが明らかである。そこで、さらに亜塩素酸ナトリウム処理と穏和なアルカリ処理との複合処理の効果について検討した(表5)。

最初に、スライス単板を1%濃度亜塩素酸ナトリウム溶液で、b)と同様に処理し、14%の重量減少率を得た。続いて、0.1%濃度の水酸化ナトリウム溶液(活性アルカリ量:5%)に室温で24時間浸漬した。複合処理による重量減少率は29.8%であった。この前処理木材を用いた樹脂含浸・圧密材の曲げ強度は450 MPaで、これは前処理を行っていない樹脂含浸・圧密材のそれより45%程高い。



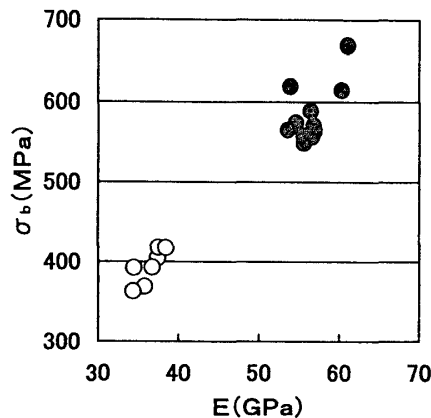


図3 樹脂含浸・圧密木材の繊維方向強度特性におよぼす亜塩素酸ナトリウム溶液処理と水酸化ナトリウム溶液処理の複合前処理の効果<sup>12)</sup>。○：前処理なし，●：前処理あり。

以上、高強度木質材料製造における樹脂含浸・圧密処理、音速による選別、前処理としての脱成分処理の効果について検討した。それらの結果をまとめると、木材の高強度化には、マイクロフィブリルが繊維方向に配向した材料を原料として選び、穏和な脱成分処理によりヘミセルロース、リグニンを除去した後、低分子量フェノール樹脂を含浸し、空隙が無くなるまで圧密することが有用であるといえる。そこで、これらの複合による木材の実際の到達強度について、さらに検討した<sup>12)</sup>。

すなわち、音速によって選び出したドイツウヒ材（音速 5,600 m/s）単板に亜塩素酸ナトリウム処理と室温での水酸化ナトリウム処理の複合処理を行い、重量減少率35%の脱成分処理材を得た。これに10%濃度の低分子量フェノール樹脂を含浸し（重量増加率40%）、全乾状態とした後、3枚積層して、150℃、30 MPa の条件で30分間圧密した。図3に示すように、脱成分処理の効果は明確で、脱成分処理材における繊維方向の曲げヤング率および曲げ強度は、それぞれ最大で 62 GPa および 670 MPa であった。

これまでの成果から、樹脂含浸量を20%程度まで低下させても、圧密の固定およびエレメント間の密着は可能であると考えられる。したがって、マイクロフィブリルの体積率に比例して強度が増大すると仮定すると、現時点の技術では、670 MPa より約20%高い値、すなわち、800 MPa 程度の曲げ強度を有する材料までは木材から製造可能であると思われる。

ここで興味を持たれるのは、マイクロフィブリルの強度から推測される木質材料の最大到達強度と、この 800 MPa という曲げ強度との関係である。マイクロフィブリルの強度については、上述した通り明らかでない。理想強度を弾性率の  $1/15^{13)}$  とすると、約 9 GPa になるが、これは全く欠点を含まない状態での値で、現実的ではない。一方、最初に述べたようにパルプの引張強度に関する結果からは、最低でも 2 GPa はあると考えられる。そこで、この 2 GPa という値を基にして、木質材料の到達強度を大ざっぱに推測すると以下の通りである。

最大到達強度なので、まず、材料は、マイクロフィブリルと樹脂のみから構築されており、二次壁中層のマイクロフィブリルは繊維方向に配向しているとする。さらに、マイクロフィブリルと樹脂あるいはマイクロフィブリルの直交方向とでは強度差が大きく、材料強度は、主として、マイクロフィブリルの強度と体積率から定まると仮定する。この様な仮定のもと、樹脂処理前の二次壁中層の比率を70%、樹脂保持率を20%とすると、到達強度は 1.2 GPa 程度と見積もられる。このことは、800 MPa をさらに上回る木質材料が製造可能であることを示唆している。

この点に関し、曲げ強度 670 MPa を示した試料について、その応力・歪み曲線を見ると、破壊強度

の70%あたりから、応力と歪みの関係は非線形となっている。この傾向は、破壊応力あるいは破壊ひずみの70%あたりから、ミクロな破壊が生じていることを示唆している。おそらくは、壁孔や放射組織と仮道管の接合部といった構造的欠点が基点となる破壊であると推測される。したがって、今後、さらなる高強度化を考えるには、このような構造的欠陥の消失がポイントとなるといえる。

### 3. ランダム配向材料<sup>5,14)</sup>

壁孔や放射組織と仮道管の接合部といった構造的な欠陥の消失を考えるにあたっては、原材料を木材ではなく、壁孔や放射組織を含まない植物繊維とすることが考えられる。さらに、ミクロフィブリルあるいはセルロース微結晶のレベルまでエレメントを小さくすることで、木材・非木材に関係なく、壁孔や放射組織といった構造的欠陥を消失できると考えられる。これらの場合、植物繊維あるいはミクロフィブリルをランダムに配向させる場合はもちろん、1軸方向に配向させたとしても、エレメントには交差が生じ、それがミクロな構造欠陥となる可能性がある。また、単板を原材料とした場合より、エレメントの被着面積が増え、部分的な凝集力低下が生じ、そこが破壊の起点となる可能性もある。したがって、これらを解決するための基礎的な検討として、エレメント間の密着性向上、相互作用の増大が重要である。この点を視野に入れ、以下では、エレメントがランダムに配向した材料における樹脂含浸・圧密処理の効果について述べる。

ランダム配向材料における樹脂含浸・圧密処理の効果を検討するにあたって、まず、市販のハードボードに低分子量フェノール樹脂を含浸し、高圧下で圧密した。その結果、密度  $1.4 \text{ g/cm}^3$  において、160 MPa の曲げ強度が得られた<sup>14)</sup>。これは比強度で比較しても無処理ハードボード、MDF の2～3倍の値である。このことは、既存のランダム配向の木質材料では、エレメント間の結合力が、エレメントあるいはミクロフィブリルの強度を発現させるまでには至っておらず、樹脂含浸と圧密処理の複合で比強度をさらに向上できることを示している。

一般に、木質材料では、エレメントサイズが小さくなると強度特性は低下すると考えられているが<sup>15)</sup>、このことは、樹脂含浸・圧密処理でエレメント間の凝集力が増大した場合においても成り立つのであろうか。理屈の上では、エレメントの損傷が少なく、かつ、初期破壊がエレメントの界面ではなく、エレメント自体で生じるのであれば、エレメントのサイズは、木質材料の強度に影響しないと考えられる。上述のハードボードの結果は、その可能性を支持する。そこで、合板、パーティクルボード、木粉成型物の3つタイプの木質材料について、樹脂含浸・圧密処理材を製造し、強度特性を比較した<sup>5)</sup>。

上述の Impreg と Compreg の比較で用いたマカンバのブロックから、厚さ 0.2 mm のスライス単板を作製し、そこから 40 mm (繊維方向)×6 mm (繊維直交方向) の形状のパーティクルおよび粒径 0.15～0.85 mm の範囲の木粉を得た。これらに5～20%濃度の低分子量フェノール樹脂を含浸し、マットを形成後、150℃、30～100 MPa で1時間熱圧して、樹脂含浸・圧密合板 (34プライ)、パーティクルボード、木粉成型物を製造した。樹脂含浸処理による各エレメントの重量増加率は、約20～40%の範囲であった。

各材料の 20℃、相対湿度65%における密度 (比重)、平衡含水率および強度特性について、表1に、Veneer, Particle, Powder として示す。表より、いずれのエレメントでも、密度は  $1.3 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$  付近まで圧密され、平衡含水率も、1.5%前後と、無処理材である Untreated に比べ著しく低下していることがわかる。ヤング率は、合板、パーティクルボード、木粉成型物で、それぞれ最大で 18 GPa, 13 GPa, 12 GPa、曲げ強度は、それぞれ最大で 243 MPa, 166 MPa, 175 MPa であった。

樹脂含浸・圧密合板のヤング率および曲げ強度は、単板を平行積層した Comp-S の繊維方向と繊維

直交方向の平均値に等しく、繊維方向と繊維直交方向の平均値として求める直交複合材料の強度値と同様に計算できることがわかった。すなわち、この樹脂含浸・圧密合板では、エレメントがしっかりと密着し、マイクロフィブリルの強度特性が発現していることがわかる。一方、パーティクルボードと木粉成型物はほぼ等しい強度特性を示し、いずれも、合板の7割程度の値であった。この合板とパーティクルボードあるいは木粉成型物との差については、エレメント間の結合力の差に起因するものなのか、あるいは直交配向とランダム配向といった配向特性の違いだけで説明出来るものなのか明らかなでない。そこで、Comp-Vにおいて、面内での強度がHankinsonnの式に従って変化すると仮定し、パーティクルボードおよび木粉成型物とほぼ同程度の樹脂含脂率が得られたComp-Vの繊維方向および繊維直交方向の値( $\sigma_{b1}$ : 387 MPa および  $\sigma_{b2}$ : 87 MPa) から、次式により各繊維傾角( $\theta$ )の強度( $\sigma_b(\theta)$ )を求め、その平均値をエレメントがランダムに配向した時の曲げ強度推定値とし、これを実測値と比較した。

$$\sigma_b(\theta) = (\sigma_{b1} \times \sigma_{b2}) / (\sigma_{b1} \sin^2 \theta + \sigma_{b2} \cos^2 \theta)$$

既往の研究を参考に、曲げ強度について  $n=2$  として計算すると、Comp-Vの値を基に求めた推定曲げ強度は184 MPaとなり、木粉成型物における実験値175 MPaとほぼ等しいといえた。この結果は、エレメント間で初期破壊が生じない程度にまで高い凝集力が得られれば、エレメントのサイズに関係なく、マイクロフィブリルの強度が発現した材料を製造できることを示唆している。

この計算を、1軸配向材料における脱成分処理材の結果に適用すると、上述したとおり、現時点で到達可能な繊維方向の曲げ強度は800 MPaであるので、繊維直交方向での曲げ強度を100 MPaとした場合、推定曲げ強度は、ランダム配向材料では280 MPa程度となる。実際、これまでのところ、シトカスプルスから亜硫酸ナトリウム処理および水酸化ナトリウム処理により製造したパルプを原料として、約60%の重量増加率で、260 MPaの曲げ強度が得られている。密度は1.4 g/cm<sup>3</sup>である。この材料は、比強度でも、既往のパーティクルボードあるいはMDFのその約5倍にあたる。この成果は、エレメントが小さくなくても、エレメント間で十分な結合力が得られる限り、マイクロフィブリルの強度が発現してくることを示している。しかし、マイクロフィブリルの強度、2 GPa(最低値として見積もった値であるが)を用いて計算すると、ランダム配向材料の推定強度は、この260 MPaを大きく上回る。このことは、ランダム配向材料については、まだチャレンジすべき高強度化の余地が多くあることを示している。

#### 4. お わ り に

従来の木質材料学は、欠点や割れを含む素材の強度特性を出発点として、エレメントのダウンサイジング化やその配向特性から木質材料の多様性を整理するものであった。これに対し、本稿では、マイクロフィブリルを基本単位(エレメント)とした木質材料学構築の可能性について考察した。もちろん、木質系材料については、調湿機能や衝撃吸収・緩和特性など、強度特性以外の評価も重要である。強度特性だけを強調した材料開発では、木質が本来有する特性が損なわれる可能性も否めない。しかし、マイクロフィブリルの強度と実際の木質材料の強度との関係を強く意識した材料作りは、新規の木質材料の開発につながるだけでなく、既存の木質材料の強度をさらに向上にさせ、限られた木質資源をより有効に利用することにも資すると考える。

#### 引 用 文 献

- 1) 功刀利夫, 太田利彦, 矢吹和之: “高強度・高弾性率繊維”, 高分子学会編, 共立出版, 東京, p. 2 (1988)
- 2) D.H. PAGE and F. EL-HOSSEINY: *J. Pulp Paper Science*, **9**, 99-100 (1983)

- 3) 中前勝彦, 西野 孝: 結晶弾性から見たセルロースおよびセルロース誘導体の分子構造とその特徴, *Cellulose Communications*, **5**, 73-78 (1998)
- 4) 三木光範, 他 3 名: “複合材料”, 共立出版, 東京, p. 9 (1997)
- 5) H. YANO, K. MORI, P.J. COLLINS and Y. YAZAKI: Effects of element size and orientation in the production of high strength resin impregnated wood based materials, *Holzforschung*, **54**, 443-447 (2000)
- 6) A.J. STAMM: “Wood and Cellulose Science”, Ronald Press, New York, p. 343-358
- 7) 稲葉誠二: 京都府立大学木質材料科学研究室, 1996年度卒業論文 (1996)
- 8) 高分子学会編: “ポリマーデータハンドブック” (培風館, 東京), pp. 128 (1986)
- 9) H. YANO, A. HIROSE and S. INABA: High strength wood-based materials, *Journal of Materials Science Letters*, **16**, 1906-1909 (1997)
- 10) 矢野浩之, 広瀬 輝, ノエル・クラーク, ピーター・コリンズ, 矢崎義和: 高強度樹脂含浸圧密木材の製造における高温・高圧アルカリ処理の効果, 木材学会誌, **47**(4), 337-343 (2001)
- 11) H. YANO, A. HIROSE, P.J. COLLINS and Y. YAZAKI: Effects of the removal of matrix substances as a pretreatment in the production of high strength resin impregnated wood based materials, *J. Materials Science Letters*, **20**, 1125-1126 (2001)
- 12) H. YANO: Potential strength for resin impregnated compressed wood, *J. Materials Science Letters*, **20**, 1127-1129 (2001)
- 13) M.F. ASHBY and D.R.H. JONES: “材料工学入門”, 堀内良他訳, 内田老鶴圃, p. 102 (1986)
- 14) H. YANO, M. OZAKI and T. HATA: High strength plastic-like composites from hardboard, *Holzforschung*, **51**, 287-288 (1997)
- 15) 大熊幹章, 他 5 名: “木材の工学”, 文永堂, p. 16 (1991)